

535.419  
Rec'd PCT 19 MAY 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 9 月 30 日 (30.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/083501 A1

- (51) 国際特許分類: D01F 6/62, C08G 63/85
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/002084
- (22) 国際出願日: 2004 年 2 月 23 日 (23.02.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-077510 2003 年 3 月 20 日 (20.03.2003) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 帝人ファイバー株式会社 (TEIJIN FIBERS LIMITED) [JP/JP]; 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町一丁目 6 番 7 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 白川 良喜 (SHIRAKAWA, Yoshiki) [JP/JP]; 〒7918041 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内 Ehime (JP). 服部 啓次郎 (HATTORI, Keiji) [JP/JP]; 〒7918041 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内 Ehime (JP). 逢坂 浩幸 (OSAKA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒7918041 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: POLYESTER MULTIFILAMENT YARN

(54) 発明の名称: ポリエステルマルチフィラメント糸条

(57) Abstract: A polyester multifilament yarn obtained from a polyester polymer obtained by condensation-polymerizing an aromatic dicarboxylate in the presence of a catalyst comprising: a mixture of a titanium compound ingredient (A) comprising at least one of a titanium alkoxide and products of the reaction thereof with a specific aromatic polycarboxylic acid or an anhydride thereof and a specific phosphorus compound ingredient (B); and/or a product of the reaction of the titanium compound ingredient (A) in the mixture with a specific phosphorus compound ingredient (D). The polyester multifilament yarn has a monofiber fineness of 0.3 to 2.0 dtex, a total fineness of 90 dtex or less, and a silk factor of 22 or higher. The yarn obtained has a satisfactory color tone (low value of b\*) and is excellent in suitability for knitting/weaving and dyeability.

(57) 要約:

チタンアルコキシド及びそれと特定の芳香族ポリカルボン酸又はその無水物との生成物の 1 種以上からなる Ti 化合物成分 (A) と、特定の P 化合物成分 (B) との混合物、及び/又は前記混合物中の Ti 化合物成分 (A) と特定の P 化合物成分 (D) との反応生成物を含む触媒の存在下で、芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られたポリエステルポリマーから、0.3~2.0dtexの単繊維繊度、90dtex以下の全繊度、22以上のシルクファクターを有するポリエステルマルチフィラメント糸条を得る。得られた糸条は良好な色調(低b\*値)を有し、製編織性、染色加工性に優れている。

WO 2004/083501 A1



ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## ポリエステルマルチフィラメント糸条

## 技術分野

本発明は、ポリエステルマルチフィラメント糸条に関するものである。更に詳しく述べるならば、本発明は、良好な色調と優れた成形性とを有するポリエステル樹脂により製造され、毛羽が少なく、良好な色調及び高い機械的強度を有するポリエステルマルチフィラメント糸条に関するものである。本発明のポリエステルマルチフィラメント糸条は、風合、外観及び機械的強度に優れた織編物を形成するために有用なものである。

## 背景技術

ポリエステル樹脂、特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンテレフタレートは、その機械的、物理的、化学的性能が優れているため、繊維、フィルム、その他の成形物に広く利用されており、特に編織物の用途においては、優れた機械的強度、寸法安定性、耐熱性及び耐光性を有していることが知られている。

特に近年、アウトドアスポーツ分野、産業衣料分野などに用いられる高強力繊維としても、ポリエステル繊維は、耐光性が優れているために、従来のナイロン6、ナイロン66等に代表されるポリアミド繊維に置き換えて幅広く用いられてきている。しかし、上記高強力繊維からなるマルチフィラメント糸条を含む布帛から製造されたアウトドアスポーツ衣料及び産業衣料は、高い強力と共にきわめて良い風合いが求められており、このため、織度が小さく、強度が

高く、かつ適度な伸度を有し、布帛の薄地化、コンパクト化を可能にするマルチフィラメント糸条が求められていた。

このような繊維用のポリマーは、例えばポリエチレンテレフタレートは、通常テレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体を製造し、次いでこれを、重縮合触媒の存在下で、減圧加熱下に、所定の重合度になるまで反応させることによって製造されている。また、他のポリエステルも上記と同様の方法によって製造されている。

このとき、重縮合触媒の種類によっては、得られるポリエステルの品質が大きく左右されることはよく知られており、ポリエチレンテレフタレートの重縮合触媒としては、アンチモン化合物が最も広く使用されている。

しかしながら、アンチモン化合物を使用した場合、ポリエステルを長時間にわたって連続的に熔融紡糸すると、口金孔周辺に異物（以下、単に口金異物と記することがある。）が付着堆積し、熔融ポリマー流れに曲がり現象（ベンディング）が発生し、これが原因となって紡糸、延伸などの後工程において毛羽、断糸あるいは繊維物性の斑などが発生するという問題がある。特にアウトドア用及び産業資材用途に用いられ、高い機械的強度と、細繊度を必要とするフィラメント糸条においては、上記欠点の解決はきわめて重要である。

この問題を回避するため、触媒として、チタン化合物例えばチタンのテトラブトキシドを用いることも知られているが、このようにすると得られるポリマーの熱的安定性が悪く、熔融時における劣化が激しく、このために機械的強度の高い繊維を得ることが難しい。また、得られたポリエステル自身が黄色く着色したものであり、最終的に得られる繊維の色調が不満足なものになるという問題があった

。

このような問題を解決する手段として、チタン化合物とトリメリット酸とを反応させて得られた反応生成物をポリエステル製造用触媒として使用すること（例えば、特許文献1参照。）、及びチタン化合物と亜リン酸エステルとを反応させて得られた生成物をポリエステル製造用触媒として使用すること（例えば、特許文献2参照。）などが開示されている。確かに、これら方法によれば、ポリエステルの熔融熱安定性はある程度向上するけれども、その向上効果は実用上不十分であり、また得られるポリエステル樹脂の色調の改善も必要である。さらに、チタン化合物とリン化合物との錯体を、ポリエステル製造用触媒として用いることが提案されている（例えば、特許文献3参照）。しかし、この方法を用いると、熔融熱安定性は、ある程度向上するけれども、この効果は実用上十分なものではなく、得られるポリエステルの色調の改善が必要であるという問題があった。

〔特許文献1〕

特公昭59-46258号公報

〔特許文献2〕

特開昭58-38722号公報

〔特許文献3〕

特開平7-138354号公報

## 発明の開示

本発明の目的は、細い繊度と良好な色調（高いL値及び低いb値）と、良好な風合を有し、かつスポーツ用衣料などに用いられる繊維編物に形成したとき、十分な機械的強度を有し、毛羽の発生が少なく、良好な色調を示すことができるポリエステルマルチフィラメン

ト糸条を提供することにある。

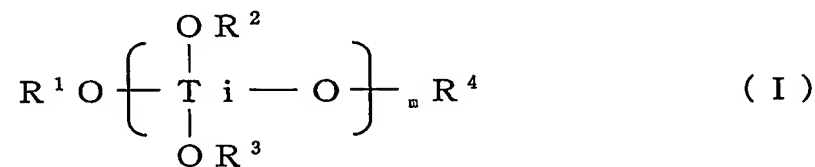
本発明のポリエステルマルチフィラメント糸条は、ポリエステルポリマーを主成分として含有するポリエステルマルチフィラメント糸条であって、

前記ポリエステルポリマーが、芳香族ジカルボキシレートエステルを、触媒の存在下に、重縮合して得られたものであり、

前記触媒が、下記混合物（１）及び反応生成物（２）から選ばれた少なくとも１種を含むものであって、

前記触媒用混合物（１）が、下記成分（Ａ）及び（Ｂ）：

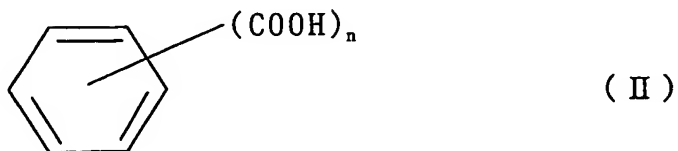
（Ａ）（ａ）下記一般式（Ｉ）：



〔上記式（Ｉ）において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ互に独立に、１～２０個の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル基から選ばれた１種を表し、 $m$ は１～４の整数を表し、 $m$ が２、３又は４の整数を表すとき、２個、３個又は４個の $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ互に同一であってもよく、或は互に異なってもよい。〕

により表されるチタンアルコキシド、及び

（ｂ）前記一般式（Ｉ）のチタンアルコキシドと、下記一般式（Ⅱ）：

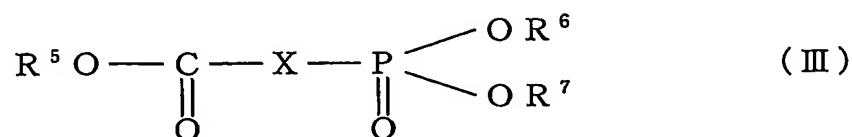


〔上記（Ⅱ）中、 $n$ は、２～４の整数を表す〕

により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、

からなる群から選ばれた少なくとも1種からなるチタン化合物成分 (A) と、

(B) 下記一般式 (III) :



[但し、上記式 (III) 中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  及び  $\text{R}^7$  は、それぞれ他から独立に、1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表し、Xは、 $-\text{CH}_2-$ 基及び $-\text{CH}(\text{Y})-$ 基 (但し、Yはフェニル基を表す) から選ばれた1種を表す]

により表される少なくとも1種のリン化合物からなるリン化合物成分 (B) との混合物であって、

前記触媒用混合物 (1) は、前記チタン化合物成分 (A) に含まれるチタン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比 (%)  $M_{Ti}$  及びリン化合物成分 (B) に含まれるリン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比 (%)  $M_p$  が、下記関係式 (i) 及び (ii) :

$$1 \leq M_p / M_{Ti} \leq 15 \quad (\text{i})$$

$$10 \leq M_p + M_{Ti} \leq 100 \quad (\text{ii})$$

を満足する配合量で用いられ、

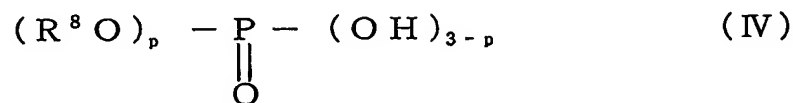
前記触媒用反応生成物 (2) は、下記成分 (C) 及び (D) :

(C) (c) 前記一般式 (I) により表されるチタンアルコキシド、及び

(d) 前記一般式 (I) により表されるチタンアルコキシドと、前記一般式 (II) により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、

からなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなるチタン化合物成分と、

(D) 下記一般式 (IV) :



[上記式 (IV) において、 $R^8$  は 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基又は 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリール基を表し、 $p$  は 1 又は 2 の整数を表す。]

により表される少なくとも 1 種のリン化合物からなるリン化合物成分 (D) と、の反応生成物であり、

前記マルチフィラメント糸条の単繊維繊度が、0.2 ~ 2.0 dtex の範囲内にあり、前記マルチフィラメント糸条の全繊度が 90 dtex 以下であり、かつ、前記マルチフィラメント糸条の、下記式 (1) :

$$S.F. = (\text{引張り強さ}) \times (\text{切断伸度})^{\frac{1}{2}}$$

により表されるシルクファクターが、22 以上であることを特徴とするものである。

本発明のポリエステルマルチフィラメント糸条において、前記触媒用混合物 (1) の成分 (A) において、チタンアルコキシド (a) と、一般式 (II) の芳香族多価カルボン酸またはその無水物との反応モル比は 2 : 1 ~ 2 : 5 の範囲内にあることが好ましい。

本発明のポリエステルマルチフィラメント糸条において、前記ジアルキル芳香族ジカルボキシレートエステルは、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと、アルキレングリコールとのエステル交



換反応により製造されたものであることが好ましい。

本発明のポリエステルマルチフィラメント糸条において、前記芳香族ジカルボン酸が、テレフタル酸、1,2-ナフタレンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、及びジフェノキシエタンジカルボン酸から選ばれ、前記アルキレングリコールが、エチレングリコール、ブチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール及びドデカメチレングリコールから選ばれることが好ましい。

本発明のポリエステルマルチフィラメント糸条において、前記ポリエステルがポリエチレンテレフタレートであることが好ましい。

また、本発明のポリエステルマルチフィラメント糸条において、前記ポリエステルポリマーの、 $L^*a^*b^*$ 表色系 (JIS Z 8729) に基づく  $L^*$  値が68~90であり、 $b^*$  値が1~10であることが好ましい。

本発明のポリエステルマルチフィラメント糸条は、織編物の形状をなしていてもよい。

#### 発明を実施するための最良の形態

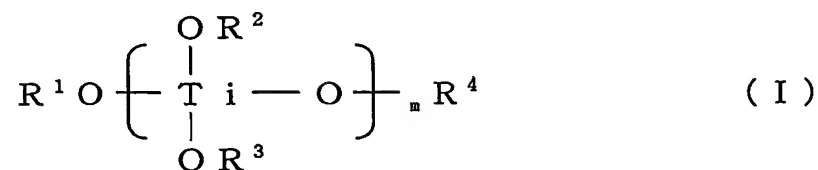
本発明のポリエステルマルチフィラメント糸条は、ポリエステルポリマーを主成分として含有するポリエステルマルチフィラメントから形成されたものである。

前記ポリエステルポリマーは、芳香族ジカルボキシレートエステルを触媒の存在下に重縮合して製造されたものである。前記重縮合用触媒は、下記チタン化合物成分 (A) とリン化合物成分 (B) との混合物 (1) 及び下記チタン化合物成分 (C) とリン化合物成分 (D) との反応生成物 (2) から選ばれた少なくとも1種を含むも

のである。

重縮合触媒用混合物（１）のチタン化合物成分（Ａ）は、

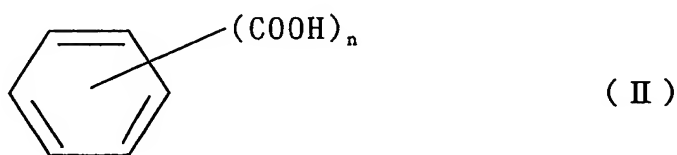
（a）下記一般式（I）：



〔上記式（I）において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ互に独立に、1～20個、好ましくは1～6個、の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル基から選ばれた1種を表し、 $m$ は1～4、好ましくは2～4、の整数を表し、 $m$ が2、3又は4の整数を表すとき、2個、3個又は4個の $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ互に同一であってもよく、或は互に異なってもよい。〕

により表されるチタンアルコキシド、及び

（b）前記一般式（I）のチタンアルコキシドと、下記一般式（II）：



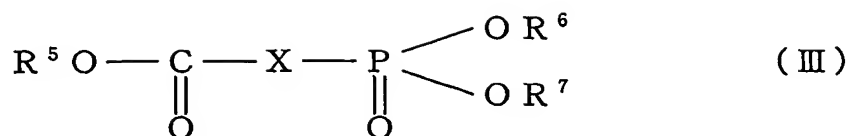
〔上記（II）中、 $n$ は、2～4、好ましくは3～4、の整数を表す〕

により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、

からなる群から選ばれた少なくとも1種からなるものである。

また重縮合触媒用混合物（１）のリン化合物成分（B）は、

下記一般式（III）：



〔但し、上記式（Ⅲ）中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ は、それぞれ他から独立に、1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 $\text{X}$ は、 $-\text{CH}_2-$ 基及び $-\text{CH}_2(\text{Y})$ （但し、 $\text{Y}$ はフェニル基を表す）から選ばれた1種を表す〕

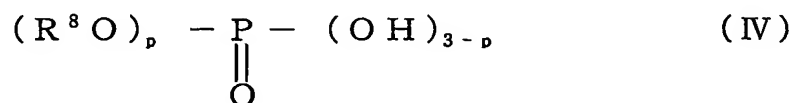
により表される少なくとも1種からなるものである。

また、重縮合触媒用反応生成物（2）のチタン化合物成分（C）は、

前記一般式（Ⅰ）により表されるチタンアルコキシド（c）、及び前記一般式（Ⅰ）により表されるチタンアルコキシドと、前記一般式（Ⅱ）により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物（d）からなる群から選ばれた少なくとも1種からなるものである。

重縮合触媒用反応生成物（2）のリン化合物成分（D）は、

下記一般式（Ⅳ）：



〔上記式（Ⅳ）において、 $\text{R}^8$ は1～20個の炭素原子を有するアルキル基又は6～20個の炭素原子を有するアリール基を表し、 $p$ は1又は2の整数を表す。〕

により表される少なくとも1種のリン化合物からなるものである。

重縮合触媒として、前記チタン化合物成分（A）と前記リン化合物成分（B）との混合物（1）、又は前記チタン化合物成分（C）

と前記リン化合物成分（D）との反応生成物（2）を用いる場合、チタン化合物成分（A）又は（C）として用いられる一般式（I）により表されるチタンアルコキシド（a）又は（c）、及びこれらのチタンアルコキシド（a）又は（c）と、一般式（II）により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物（b）又は（d）は、ポリエステルポリマーに対する可溶性又は親和性が高く、このため混合物（1）又は反応生成物（2）からなる触媒もポリエステルポリマーに対し、実用上十分に高い可溶性又は親和性を有し、従って、重縮合により得られたポリエステルポリマー中に触媒用混合物（1）又は（2）が残留していても、その熔融紡糸の際に、紡糸口金の周辺に異物の堆積を生ずることがなく、このため品質の良好なポリエステルフィラメントを、高い紡糸効率で製造することが可能になる。

本発明に用いられる重縮合触媒用チタン化合物成分（A）に用いられる一般式（I）のチタンアルコキシド（a）及びチタン化合物成分（C）用チタンアルコキシド化合物としては、テトライソプロポキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラフェノキシチタン、オクタアルキルトリチタネート、及びヘキサアルキルジチタネートなどが好ましく用いられる。特に、リン化合物成分との反応性の点でチタンテトラブトキシドを用いることが好ましい。

また、チタン化合物成分（A）用チタンアルコキシド（a）と反応させる一般式（II）の芳香族多価カルボン酸及びその無水物は、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸及び、これらの無水物から選ばれることが好ましい。特に、トリメリット酸無水物を用いると、得られる反応生成物（b）は、ポリエステルポリマーに対して高い親和性を示し、前記異物の堆積防止に有効

なものである。

上記チタンアルコキシド (a) と、一般式 (II) の芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させる場合には、例えば溶媒に芳香族多価カルボン酸又はその無水物を溶解し、この混合液にチタンアルコキシド (a) を滴下し、0～200℃の温度で少なくとも30分間加熱することが好ましい。なお、前記溶媒としては、エタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼン及びキシレン等から、所望に応じて選択することが好ましい。

ここで、チタンアルコキシド (a) と、一般式 (II) の芳香族多価カルボン酸またはその無水物との反応モル比には特に限定はないが、チタンアルコキシドの割合が高すぎると、得られるポリエステルの色調が悪化したり、軟化点が低下したりすることがあり、逆にチタンアルコキシドの割合が低すぎると重縮合反応が進みにくくなることがある。このため、チタンアルコキシド (a) と、一般式 (II) の芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応モル比は、(2 : 1) ～ (2 : 5) の範囲内にあることが好ましい。

この反応によって得られる反応生成物 (b) は、そのまま用いてもよく、あるいはこれをアセトン、メチルアルコールおよび／または酢酸エチルなどによる再結晶によって精製した後に用いてもよい。

本発明において、重縮合触媒用混合物 (1) のリン化合物成分 (B) に用いられる一般式 (III) のリン化合物 (ホスホネート化合物) は、ホスホン酸誘導体のエステル類、例えば、カルボメトキシメタンホスホン酸、カルボエトキシメタンホスホン酸、カルボプロポキシメタンホスホン酸、カルボブトキシメタンホスホン酸、カルボメトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボエトキシフェニルメタ

ンホスホン酸、カルボプロトキシフェニルメタンホスホン酸、及びカルボプトキシフェニルメタンホスホン酸等のホスホン酸誘導体の、ジメチルエステル類、ジエチルエステル類、ジプロピルエステル類、及びジブチルエステル類等から選ばれることが好ましい。

一般式（Ⅲ）のリン化合物（ホスホネート化合物）からなるリン化合物成分（B）は、芳香族ジカルボキシレートエステルの重縮合反応に用いられたとき、通常反応安定剤として使用されるリン化合物に比較して、チタン化合物成分（A）との反応が比較的緩やかに進行するので、重縮合反応工程間の、チタン化合物成分（A）の触媒活性の持続時間が長く、その結果、チタン化合物成分（A）の重縮合反応系の、芳香族ジカルボキシレートエステル量に対する使用量比を小さくすることができる。また、一般式（Ⅲ）のリン化合物からなるリン化合物成分（B）を含む重縮合反応系に、多量の安定剤を添加しても、得られるポリエステルポリマーの熱安定性を低下させることがなく、またその色調を不良にすることもない。

本発明において、重縮合触媒として、混合物（1）を使用する場合、この混合物（1）は、前記チタン化合物成分（A）に含まれるチタン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比（%） $M_{Ti}$ 及びリン化合物成分（B）に含まれるリン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比（%） $M_p$ が、下記関係式（i）及び（ii）：

$$1 \leq M_p / M_{Ti} \leq 15 \quad (i)$$

$$10 \leq M_p + M_{Ti} \leq 100 \quad (ii)$$

を満足する配合量で用いられる。

比 $M_p / M_{Ti}$ は、1以上15以下であり、2以上10以下であることが好ましい。比 $M_p / M_{Ti}$ が、1未満であると、得られるポリエス

テルポリマーの色相が黄味をおびることがあり、また、それが15を超えると、それによる構成された重縮合触媒による重縮合反応性が不十分になり、目的ポリエステルポリマーを得ることが困難になる。本発明において用いられる比 $M_p/M_{Ti}$ の範囲は、従来のTi-P系触媒のそれにくらべて比較的狭いが、このような範囲に設定することによって、従来のTi-P系触媒では得られなかった優れた効果を得ることが可能になる。

また、和 $(M_{Ti} + M_p)$ の値は、10以上100以下であり、好ましくは20以上70以下である。 $(M_{Ti} + M_p)$ 値が、10未満の場合には、得られるポリエステルポリマーの繊維形成性が不十分になり、熔融紡糸工程における生産効率が不十分になり、かつ得られる繊維の性能も不十分になる。また $(M_{Ti} + M_p)$ 値が100を超えると、得られるポリエステルポリマーを熔融紡糸するときに、紡糸口金周辺に少量ではあるが、異物が堆積する。一般に $M_{Ti}$ の値は2～15%であることが好ましく、3～10%であることがより好ましい。

本発明において、重縮合触媒として前記反応生成物(2)が用いられる場合、チタン化合物成分(C)に用いられるチタン化合物(c)及び(d)は、それぞれ、前記重縮合触媒用混合物(1)のチタン化合物成分(A)に用いられるチタン化合物(a)及び(b)から選ぶことができる。

また、重縮合触媒用反応生成物(2)のリン化合物成分(D)に用いられる一般式(IV)のリン化合物は、モノアルキルホスフェート類、例えばモノ-n-ブチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノドデシルホスフェート、モノラウリルホスフェート、及びモノオレイルホスフェートなど；モノアリアルホスフェート類、例えばモノフェニルホスフェート、モノベンジルホスフェート、モノ(4-エチルフェニル)ホスフェート、モノビフェニルホスフ

エート、モノナフチルホスフェート、モノアントリルホスフェートなど、ジアルキルホスフェート類、例えばジエチルホスフェート、ジプロピルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジラウリルホスフェート、及びジオレイルホスフェート、など；並びにジアリールホスフェート類、例えばジフェニルホスフェートなどを例示することができる。なかでも、上記式（IV）において  $n$  が 1 であるときのモノアルキルホスフェート、またはモノアリールホスフェートを用いることが好ましい。

本発明に用いられるリン化合物成分（D）は、一般式（IV）のリン化合物の 2 種以上の混合物であってもよく、例えばモノアルキルホスフェートとジアルキルホスフェートの混合物、モノフェニルホスフェートとジノフェニルホスフェートの混合物を、好ましい組み合わせとして挙げるることができる。特に混合物中、モノアルキルホスフェートが、混合物合計質量を基準として 50% 以上、特に 90% 以上を占めるような組成とするのが好ましい。

上記チタン化合物成分（C）と上記リン化合物成分（D）との反応生成物の調整方法は、例えば両成分（C）及び（D）を混合し、グリコール中で加熱することにより製造することができる。すなわち、チタン化合物成分（C）とリン化合物成分（D）とを含有するグリコール溶液を加熱すると、グリコール溶液が白濁して両成分（C）、（D）の反応生成物が析出物として析出する。この析出物を捕集してポリエステルポリマーの製造用の触媒として用いればよい。

触媒用反応生成物（2）の製造において、反応溶媒として用いることのできるグリコールとしては、得られた触媒を用いて製造するポリエステルポリマーを構成するグリコール成分と同じものを使用することが好ましい。例えば、ポリエステルポリマーがポリエチレ



ンテレフタレートである場合にはエチレングリコールを用い、ポリトリメチレンテレフタレートである場合には1, 3-プロパンジオールを用い、ポリテトラメチレンテレフタレートである場合にはテトラメチレングリコールを用いることが好ましい。

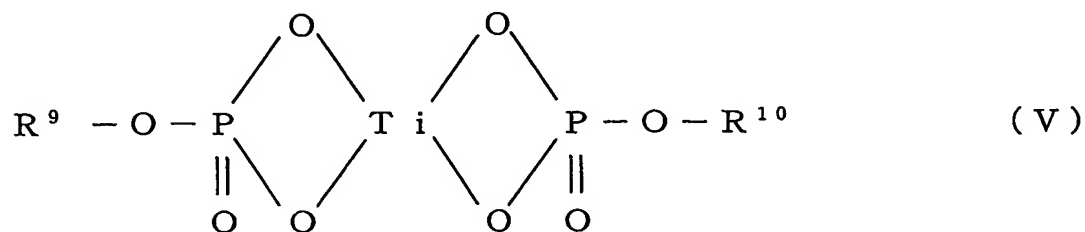
なお、本発明の重縮合触媒用反応生成物(2)は、チタン化合物成分(C)とリン化合物成分(D)とグリコールの3者を同時に混合し、加熱する方法によっても製造することができる。しかし、加熱によりチタン化合物成分(C)とリン化合物成分(D)とが反応してグリコールに不溶の反応生成物が、析出するので、この析出までの反応は均一に行われることが好ましい。したがって、効率よく反応析出物を得るためには、チタン化合物成分(C)と、リン化合物成分(D)とのそれぞれのグリコール溶液を予め調整し、その後、これらの溶液を混合し加熱する方法により製造することが好ましい。

また、成分(C)と(D)との反応温度は、50℃～200℃の温度で反応させることが好ましく、反応時間は1分間～4時間が好ましい。反応温度が余りに低すぎると、反応が不十分となったり反応に過大な時間を要したりするので、均一な反応により効率よく反応析出物を得ることができないことがある。

グリコール中で加熱反応するチタン化合物成分(C)とリン化合物成分(D)との配合割合は、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率として1.0～3.0の範囲にあることが好ましく、さらに1.5～2.5であることが好ましい。上記範囲内にある場合には、リン化合物成分(D)とチタン化合物成分(C)とがほぼ完全に反応し、不完全な反応物が存在しなくなるので、この反応生成物をそのまま使用しても、得られるポリエステルポリマーの色相は良好であり、また、過剰な未反応のリン化合物(IV)もほとんど存在しないので

、ポリエステル重合反応性を阻害することがなく生産性も高いものとなる。

本発明に用いられる、重縮合触媒用反応生成物（２）は、下記一般式（Ｖ）により表される化合物を含有することが好ましい。



（ただし、式（Ｖ）中の $\text{R}^9$ および $\text{R}^{10}$ は、それぞれ、互に独立に、前記チタン化合物成分（Ｃ）用チタンアルコキシドを表す一般式（Ｉ）における、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ および前記リン化合物成分（Ｄ）用リン化合物を表す一般式（Ⅳ）の $\text{R}^8$ に由来し、かつ１～１０個の炭素原子を有するアルキル基、または、前記リン化合物（Ⅳ）の $\text{R}^8$ に由来し、かつ６～１２個の炭素原子を有するアリール基から選ばれた１種を表す。）

式（Ｖ）で表される、チタン化合物ーリン化合物（Ⅳ）反応生成物は、高い触媒活性を有しており、かつこれを用いて得られるポリエステルポリマーは、良好な色調（低いｂ値）を有し、アセトアルデヒド、残留金属および環状三量体の含有量は実用上十分に低く、かつ実用上十分なポリマー性能を有する。なお、式（Ｖ）で表される反応生成物は、重縮合触媒中に５０質量％以上含まれていることが好ましく、７０質量％以上含まれることがより好ましい。

上記反応生成物（２）の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合するに際し、上記のようにして得た析出反応生成物（２）を含むグリコール液から、析出反応生成物（２）とグリコールとを分離する必要はなく、そのままポリエステルポリマー製造用触

媒として用いることができる。また、析出反応生成物（２）を含むグリコール液から、遠心沈降処理または濾過などの手段により析出物を分離した後、この析出反応生成物（２）を再結晶剤、例えばアセトン、メチルアルコールおよび／または水などにより再結晶して精製した後、この精製物を重縮合触媒として用いてもよい。なお、重縮合触媒用反応生成物（２）の化学構造は固体NMRおよびXMAの金属定量分析によって確認することができる。

本発明で用いられているポリエステルポリマーは、上記チタン化合物成分（Ａ）とリン化合物（ホスホネート化合物）（Ｂ）、との混合物（１）および／またはチタン化合物成分（Ｃ）とリン化合物成分（Ｄ）との反応生成物（２）を含む触媒の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られる。本発明においては、芳香族ジカルボキシレートエステルが、芳香族ジカルボン酸成分と脂肪族グリコール成分からなるジエステルであることが好ましい。

ここで芳香族ジカルボン酸成分は、テレフタル酸を主成分とするものであることが好ましい。より具体的には、テレフタル酸が芳香族ジカルボン酸成分の含量を基準として、70モル％以上を占めていることが好ましい。ここでテレフタル酸以外の好ましい芳香族ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等を挙げることができる。

また脂肪族グリコール成分は、アルキレングリコールからなることが好ましく、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコールを用いることができるが、特にエチレングリコールであ

ることが好ましい。

本発明においては、ポリエステルポリマーが、テレフタル酸とエチレングリコールからなるエチレンテレフタレートとを、主たる繰り返し単位として含むものであることも好ましい。ここで、前記エチレンテレフタレート繰り返し単位が、ポリエステル中の全繰り返し単位の量を基準として、70モル%以上を占めていることがより好ましい。

また本発明で用いるポリエステルポリマーは、酸成分またはジオール成分として、ポリエステルを構成する成分を共重合した、共重合ポリエステルであってもよい。

共重合カルボン酸成分としては、上記の芳香族ジカルボン酸はもちろん、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などの二官能性カルボン酸成分又はそのエステル形成性誘導体を原料として使用することができる。また、共重合ジオール成分としては、上記の脂肪族ジオールはもちろん、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式グリコール、ビスフェノール、 hidroキノン、2,2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン類などの芳香族ジオールなどを原料として使用することができる。

さらに、トリメシン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能性化合物を、共重合成分として共重合させ得られた共重合ポリエステルポリマーを用いることができる。

上記ポリエステルポリマー及び共重合ポリエステルポリマーは、その一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

本発明においては、ポリエステルポリマーとして、好ましくは上

記のような芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールからなる芳香族ジカルボキシレートエステルの重縮合生成物が用いられる。この芳香族ジカルボキシレートエステルは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとのジエステル化反応により製造することもできるし、あるいは芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと脂肪族グリコールとのエステル交換反応により製造することもできる。ただし、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルを原料とし、エステル交換反応を経由する方法を用いると、芳香族ジカルボン酸を原料としジエステル化反応させる方法に比較し、重縮合反応中にリン安定剤として添加したリン化合物の飛散が少ないという利点がある。

さらに、チタン化合物成分（A）又は（C）の一部及び／又は全量をエステル交換反応開始前に添加し、これをエステル交換反応と重縮合反応との二つの反応用触媒として用いることが好ましい。このようにすることにより、最終的にポリエステル中のチタン化合物の含有量を低減することができる。例えばポリエチレンテレフタレートの場合、さらに具体的に述べると、テレフタル酸を主とする芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと、エチレングリコールとのエステル交換反応を、上記一般式（I）で表されるチタンアルコキシド（a）、及び上記一般式（I）で表されるチタンアルコキシドと上記一般式（II）で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させた生成物（b）からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むチタン化合物成分（A）の存在下に行うことが好ましい。このエステル交換反応により得られた、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを含有する反応混合物に、更に上記一般式（III）により表されるリン化合物（ホスホネート化合物）成分（B）を添加し、またはチタン化合物成分（C）と上記リン化合物成分（D）との反応生成物を添加し、これらの存在下に重縮

合を進行させる。

なお、前記エステル交換反応を行う場合には、通常は常圧下で実施されているが、それを0.05～0.20MPaの加圧下を実施すると、チタン化合物成分（A）の触媒作用による反応が更に促進され、かつ副生物のジエチレングリコールが大量に発生することもないので、得られるポリエステルポリマーの熱安定性などの特性が更に良好なものとなる。エステル交換反応温度は160～260℃であることが好ましい。

また、本発明において、芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸である場合には、ポリエステルの出発原料としてテレフタル酸及びテレフタル酸ジメチルが用いられる。この場合には、ポリアルキレンテレフタレートを解重合することによって得られた回収テレフタル酸ジメチル又はこれを加水分解して得られる回収テレフタル酸を、使用することもできる。この場合、特に回収されたPETボトル、繊維製品、ポリエステルフィルム製品などの再生ポリエステルを用いることは、資源の有効活用の観点から好ましいことである。

重縮合反応は、単一槽で行ってもよく、複数の槽において、順次に行ってもよい。このようにして、この重縮合工程で得られるポリエステルは、通常、熔融状態で線状に押し出し、これを冷却後、粒状（チップ状）に成形（切断）する。

得られたポリエステルの固有粘度は0.40～0.80であることが好ましく、さらに好ましくは0.50～0.70である。

上記のようなエステル化工程と重縮合工程とを含むポリエステルの製造工程はバッチ式、半連続式、連続式のいずれでも行うことができる。

上記重縮合工程で得られるポリエステルポリマーは、所望によりさらに固相重縮合に供することができる。

該固相重縮合工程は、少なくとも1段階からなり、温度が200～235℃、圧力が1 kPa～200kPaの条件下で、窒素、アルゴン、炭酸ガスなどの不活性ガス雰囲気下で5～15時間行われることが好ましい。

このようにして得られる本発明で用いられるポリエステルの固有粘度は、0.64～1.00の範囲にあることが好ましく、さらに0.70～0.95の範囲にあることがより好ましく、さらに好ましくは0.75～0.95である。

固有粘度が過度に低い場合には、繊維の強度が不足し、たとえ延伸倍率を上げるなどして、強度を上げる条件としても、伸度が低下し、所望のシルクファクターが得にくい傾向にある。固有粘度が高すぎる場合には、特に単繊維繊度が小さいときに製糸が困難になる傾向にある。ポリエステルの固有粘度は、固層重合反応条件を調節することにより調整することが好ましい。

このような固相重縮合工程を経て製造された粒状ポリエステルには、必要に応じて水、水蒸気、水蒸気含有不活性ガス、水蒸気含有空気などと接触させて水処理を施し、それによってチップ中に含まれる触媒を失活させてもよい。

本発明で用いるポリエステルは、必要に応じて少量の添加剤を含んでいてもよく、特に艶消剤として酸化チタンが、また安定剤としての酸化防止剤が用いられることが好ましい。

本発明に用いられるポリエステルポリマーは、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、及びポリテトラメチレンテレフタレートから選ばれることが好ましく、ポリエチレンテレフタレートを用いることがより好ましい。

本発明に用いられるポリエステルポリマーは、 $L^* a^* b^*$ 表色系(JIS Z 8729)に基いて、好ましくは68～90の、より好ましくは73

～90のL\*値と、好ましくは1～10の、より好ましくは1～9の、さらに好ましくは1～5のb\*値とを有することが好ましい。

本発明で用いるポリエステルポリマーは、必要に応じて少量の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、蛍光増白剤、艶消し剤、整色剤、又は消泡剤、帯電防止剤、抗菌剤、光安定剤、熱安定剤、遮光剤を含んでいてもよく、特に艶消剤として二酸化チタンが用いられ、安定剤としての酸化防止剤が用いられることが好ましい。

上記二酸化チタンは、0.01～2  $\mu\text{m}$ の平均粒径を有していることが好ましく、ポリエステルポリマー中に、0.01～10質量%の含有量で含有されていることが好ましい。

尚、ポリエステルポリマー中に含まれる前記触媒に由来するチタンの含有量には、艶消剤として添加された二酸化チタンに由来するチタンは含まれないものとする。

ポリエステルポリマー中に艶消剤として二酸化チタンが含まれている場合、測定用ポリエステルポリマーの試料から艶消剤二酸化チタンのみを除去するには、該ポリエステルポリマーの試料をヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、この溶液を遠心分離処理に供して、前記溶液から二酸化チタン粒子を、分離沈降させ、傾斜法により、上澄液を分離回集し、この回収フラクションから溶剤を蒸発除去して、供試サンプルを調製する。

前記酸化防止剤としては、ヒンダーフェノール系の酸化防止剤が用いられることが好ましい。酸化防止剤の添加量としては1質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.005～0.5重量%である。この添加量が1重量%を越えると、その効果が飽和し、かつそれが熔融紡糸の際のスカム発生の原因となることがある。また、ヒンダーフェノール系酸化防止剤とチオエーテル系二次酸化防止剤と



を併用してもよい。

前記酸化防止剤のポリエステルへの添加方法は特に制限されず、エステル交換反応の開始から重縮合反応の完了までの間の任意の段階で添加することができる。

本発明のポリエステルマルチフィラメントは、上記のポリエステルポリマーから構成される繊維からなるマルチフィラメントであり、このようなポリエステルポリマーを用いることにより、単糸繊維が細いにも関わらず、毛羽欠点が少なく、高強力を有し、かつ色相に優れたマルチフィラメント糸条を得ることができる。

本発明のポリエステルマルチフィラメント糸条の、その単繊維繊維度は0.3~2.0dtexである。さらには、この単繊維繊維度は0.5~1.6dtexであることが好ましい。このように単繊維繊維度の小さい繊維を用いることにより、得られるマルチフィラメント糸条の風合いを向上させることができる。また、このような単繊維繊維度を有するフィラメントを収束して得られる本発明のマルチフィラメント糸条の全繊維度は90dtex以下であることが必要であり、80dtex以下であることが好ましい。また本願を形成することができる本発明のポリエステルマルチフィラメント糸条の全繊維度が15dtex以上であることが好ましく、20dtex以上であることがより好ましい。このような範囲内の全繊維度を有するマルチフィラメントを用いることにより、ソフトな風合いの布帛を得ることができるのである。また、このようなマルチフィラメントは、布帛の織目や編目（糸条交差部の面積）の小さい高密度織編物とすることができ、このような高密度織編物は優れた防風性能を有する。マルチフィラメント糸条を構成するフィラメント数は、一般に10~500本の範囲内にあることが好ましく、20本以上であることがより好ましく、また288本以下であることがより好ましい。

また、マルチフィラメント糸条のシルクファクター（S．F．と記す）は、下記式：

$$S．F． = （引張り強さ） \times （切断伸度）^{\frac{1}{2}}$$

により定義される糸条特性であって、本発明のポリエステルマルチフィラメント糸条のS．F．は、22以上であり、好ましくは22～35である。S．F．が22未満であると、得られるポリエステルマルチフィラメント糸条を用いて得られる織編物の実用上の機械的強度が不十分になる。

S．F．が22以上の本発明のポリエステルマルチフィラメント糸条は、スポーツ衣料及び産業資材用布帛の分野において、高い性能を発揮する。

本発明のポリエステルマルチフィラメント糸条が、22以上のS．F．を有するために、その引張り強さが4.5cN/dtex以上であることが好ましく、更に好ましくは4.7cN/dtex以上かつ7cN/dtex以下である。本発明のマルチフィラメント糸条が高い機械的強度を有することにより、得られる織編物は高い引張り強さ、引裂強さを示すことができる。

また、マルチフィラメント糸条の破断伸度も重要であり、布帛の引裂強さに大きく影響する。高い破断伸度を有することにより、織編物に加えられた外力を吸収し分散させることができ、引裂強さを向上させることができる。この点からもS．F．値が22未満の場合、得られる織編物は、それを引裂く際に加えられる力を十分に吸収分散することができず、実用性が低下する。

本発明のポリエステルマルチフィラメント糸条を用いて得られる織編物の引裂強力は、好ましくは9～30Nであり、さらに好ましくは9.8～20Nである。

本発明において、ポリエステルポリマーから繊維を製造する方法

には格別の限定はなく、従来公知のポリエステル熔融紡糸法を用いることができる。例えば前記のポリエステルポリマーを、270～300℃の範囲で熔融し、この熔融体をマルチフィラメント用紡糸口金を通して押出し紡糸することができ、このときの熔融紡糸の速度は400～5000m／分であることが好ましい。紡糸速度が上記の範囲内にあると、得られるマルチフィラメント糸条の強度も十分なものであると共に、安定して巻き取りを行うこともできる。また延伸は、未延伸ポリエステル繊維を巻き取ってから、あるいは巻き取ることなく連続的に行ってもよい。さらに本発明のポリエステル繊維には、風合いを改良するためにアルカリ減量処理を施してもよい。

ポリエステル繊維の製造の際に用いられる、紡糸用口金の形状についても制限は無く、円形及び異形（三角形、その他の多角形、偏平形など）のいずれであってもよく、また中実、及び中空等のいずれであってもよい。紡糸された未延伸マルチフィラメント糸条は、巻き上げた後、これを巻き戻して延伸工程に供してもよく、或は巻き上げることなく、連続的に延伸工程に供してもよい。

本発明に用いられる前記ポリエステルマルチフィラメント糸条は、加撚されていてもよいし、加撚されてなくてもよい。さらに、本発明に用いられるポリエステルマルチフィラメント糸条は、仮撚撻縮加工、タスラン加工、又は空気ジェット流を用いるインターレース加工などが施されたものであってもよい。このような加工を施したポリエステルマルチフィラメント撻縮糸条を用いると、それから得られる織編物に、実用上有用な膨らみ感、嵩高感、温たかさ、柔らかさを付与することができる。

さらに本発明のポリエステルマルチフィラメント糸条の風合いを高める為には、アルカリ減量処理を施すことが好ましい。

このようにして得られた本発明のポリエステルマルチフィラメン

ト糸条は、製織及び製編などにより布帛とする際に、毛羽欠点が少なく、生産時の解舒性や製織性に優れている。さらに得られた織編物は色調にも優れるため、スポーツ衣料、産業資材用布帛の分野において各種ユニフォーム、トレーニングウェア、スポーツシャツ、及びレインコート、傘、パラグライダー、またヨットセール等に好ましく用いられる。

### 実施例

本発明をさらに下記実施例により具体的に説明する。但しこれらは本発明の範囲を限定するものではない。

下記実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 2 において、ポリエステルポリマー、マルチフィラメント糸条の特性について、下記の測定を行った。

#### (1) 固有粘度：

ポリエステルポリマーの固有粘度は、ポリエステルポリマー 0.6 g を 35℃ のオルソクロロフェノール 50ml に溶解し、この溶液について、オストワルド式粘度管を用いて 35℃ において測定した粘度の値から求めた。

#### (2) 色調（カラー L\* 値及びカラー b\* 値）：

ポリマー試料を 290℃、真空下で 10 分間熔融し、この熔融体をアルミニウム板上において、厚さ  $3.0 \pm 1.0$  mm のプレート状に成形後ただちに氷水中で急冷し、得られたプレートを 160℃ において、1 時間乾燥結晶化処理し、得られたプレートを、色差計調整用の白色標準プレート上に置き、L\* a\* b\* 表色系（JIS Z 8729）に基づいて、供試プレート表面の L\* 値及び b\* 値を、ミノルタ社製ハンター型色差計 CR-200 を用いて測定した。L\* 値は明度を示し、その数値が大きいほど明度が高いことを示し、b\* 値はその値が大きいほど黄

色味の度合いが大きいことを示す。

(3) 金属含有濃度：

ポリエステル中の触媒金属濃度は、粒状のサンプルをアルミ板上で加熱溶融した後、圧縮プレス機で平面を有する成形体を作成し、蛍光X線装置（理学電機工業3270E型）にて、定量分析した。

ただし、艶消し剤として酸化チタンを添加したポリマー中のチタン原子濃度については、サンプルをヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、遠心分離機で前記溶液から酸化チタン粒子を沈降させ、傾斜法により上澄み液のみを回収し、溶剤を蒸発させて供試サンプルを調整し、このサンプルについて測定した。

反応析出触媒のチタン、リン原子濃度は、乾燥したサンプルを走査電子顕微鏡（SEM、日立計測機器サービスS570型）にセットし、それに連結したエネルギー分散型X線マイクロアナライザー（XMA、堀場EMAX-7000）にて定量分析を実施した。

(4) ジエチレングリコール（DEG）量：

抱水ヒドラジンを用いて供記ポリエステルポリマーを分解し、この分解生成物をガスクロマトグラフィー（株式会社日立製作所製「263-70」）に供して、ジエチレングリコールの含有量（質量%）を測定した。

(5) 紡糸口金に付着した異物層の高さ

ポリエステルポリマーからチップを成形し、これを290℃で溶融し、孔径0.15mmφ、孔数12個の紡糸口金から吐出し、紡糸速度：600m／分において3日間溶融紡糸し、口金の吐出口外縁に付着した異物層の高さを測定した。この付着異物層の高さが大きいほど吐出されたポリエステルメルトのフィラメント状流にベンディングが発生しやすく、このポリエステルの成形性は低くなる。すなわち、紡糸口金に付着する付着異物層の高さは、当該ポリエステルポリマー

の成形性の指標である。

(6) フィラメント切断

前記(5)に記載の連続紡糸3日間内におけるフィラメント糸条の切断回数を測定した。

(7) 毛羽 (個/10<sup>6</sup> m)

パッケージ巻き (あるいはパーン巻き) に巻き上げられたポリエステル250本のマルチフィラメントからなるフィラメント糸条を毛羽検出装置付きの整経機に掛けて400m/minの速度で、42時間整経引き取りした。整経機が停止するごとに、目視で毛羽の有無を確認し、確認された毛羽の全個数を繊維糸条長10<sup>6</sup> mあたりに換算し、毛羽の数を表記した。

(8) マルチフィラメント糸条の引張り強さ、切断伸度及び S . F . 値

JIS L-1013記載の方法により、マルチフィラメント糸条の引張り強さ、切断伸度を測定し、S . F . 値を算出した。

(9) 引裂強さ

供試ポリエステルマルチフィラメント織物の引裂強さを、JIS L 1096、6.15、5 D 法 (ベンジユラム法) により測定した。

実施例 1

テレフタル酸ジメチル100質量部とエチレングリコール70質量部との混合物に、テトラ n -ブチルチタネート0.009質量部を混合し、この混合物を加圧加熱が可能なステンレス製反応容器中に仕込み、反応容器内を0.07MPaに加圧し、かつその温度を140℃から240℃に昇温して、前記混合物に、エステル交換反応をさせ、この反応混合物にトリエチルホスホノアセテート (TEPA) 0.035部及び艶消し剤として0.07質量%のTiO<sub>2</sub>を添加して、エステル交換反応を終了させた。

その後、反応混合物を重合容器に移し、これを290℃まで昇温し、26.67Pa以下の高真空下において重縮合反応させた。固有粘度：0.63、ジエチレングリコール含有量：0.6質量%のポリエステルポリマーを製造し、これをチップ化した。

このポリエステルポリマーチップを、固相重合装置に投入し、220℃で10時間反応を行い、固有粘度0.9のポリエステルポリマーのチップを得た。

さらにこのチップを乾燥し、熔融紡糸装置に供して熔融し、36個の吐出孔を有する紡糸口金から15.4 g/minの吐出量で押し出した。この際、口金下90mmの保温ゾーンのヒーター温度を400℃に調節した。押出された繊維状のポリエステル熔融体流に冷却風（温度25℃、湿度65%）を30cm/secの速度で吹き付けてこれを冷却固化した後、固化したマルチフィラメントにオイリングローラーで油剤を付与し、これにインターレースノズルによるフィラメント交絡処理を施して交絡数3ヶ/mの交絡を付与し、この未延伸マルチフィラメント束を引き取り速度1000m/minで捲取り、引続き中断することなく連続して予熱温度90℃に予熱し、さらに熱セット温度120℃において、延伸倍率3.2倍の延伸に供した。延伸されたマルチフィラメント糸条に対し、捲取直前に更にインターレース処理を施して、10ヶ/mの交絡を付与した後、捲取速度3200m/minで捲取って、44dtex/36フィラメントのマルチフィラメント延伸糸条を得た。

上記紡糸を3日間連続して行った結果、糸切れは0回であり、前記ポリエステルポリマーの紡糸性は良好であり、かつ時間経過に伴う紡糸性の低下傾向は認められなかった。尚、この時の口金における異物の高さは5 μmであって非常に小さかった。得られた延伸マルチフィラメント糸条の引張り強さは、4.9cN/dtexであり、シルクファクター値は23であった。また、発生した毛羽数は0.04ヶ/10

<sup>6</sup>mであって毛羽防止性は良好であり、色相も黄色味がなく非常に良好であった。次いで、このポリエステルマルチフィラメント糸条を用い、経：249／3.79cm、緯：194／3.79cmの密度の平織物を製織し、その引裂き強さを測定したところ、11.4Nであって満足できるものであった。得られた織物は、ソフトで風合いにも優れていた。測定結果を表1に示す。

### 実施例 2

実施例1と同様にしてポリエステルポリマー、ポリエステルマルチフィラメント糸条及び平織物を製造した。但し触媒用チタン化合物として、下記方法により合成したトリメリット酸チタン0.016部を用いた。

#### トリメリット酸チタンの合成方法：

無水トリメリット酸のエチレングリコール溶液（0.2％）にテトラブトキシチタンを無水トリメリット酸に対して1／2モル添加し、空气中常圧下で80℃に保持して60分間反応させて、その後、常温に冷却し、10倍量のアセトンによって生成触媒を再結晶化させ、析出物をろ紙によって濾過し、100℃で2時間乾燥させて、目的とするチタン化合物を得た。

得られた平織物は、ソフトで風合いにも優れていた。測定結果を表1に示す。

### 実施例 3

実施例1と同様の操作によりポリエステルポリマー、ポリエステルマルチフィラメント糸条、及び平織物を製造した。但し、ポリエステルポリマーのチップを下記のようにして製造した。

#### ポリエステルチップの作成

予め225部のポリエステルのオリゴマーが滞留している反応器内に、攪拌下、窒素雰囲気中で255℃、常圧下に維持された条件下に、1



79質量部の高純度テレフタル酸と95質量部のエチレングリコールとを混合して調製されたスラリーを一定速度で供給し、エステル化反応を行わせた。この反応において反応で発生する水とエチレングリコールを系外に留去しながら、エステル化反応を4時間実施し、反応を完結させた。この時のエステル化率は、98%以上で、生成されたオリゴマーの重合度は、約5～7であった。

このエステル化反応で得られたオリゴマー225質量部を重縮合反応槽に移し、重縮合触媒として、下記の「TP触媒」3.34質量部投入した。引き続き系内の反応温度を255から280℃、また、反応圧力を大気圧から60Paにそれぞれ段階的に上昇及び減圧し、反応で発生する水、エチレングリコールを系外に除去しながら重縮合反応を行った。

重縮合反応の進行度合いを、系内の攪拌翼への負荷をモニターしながら確認し、所望の重合度に達した時点で、反応を終了した。その際、系内の反応物を吐出部からストランド状に連続的に押し出し、冷却、カッティングして、約3mm程度のポリエチレンテレフタレートチップを得た。

#### TP触媒の作成

##### (1) チタン化合物の調製：

内容物を混合攪拌できる機能を有する容量2リットルの三口フラスコ中に、エチレングリコール919gと酢酸10gとを入れ、これらを攪拌混合し、この混合物中に、チタンテトラブトキシド71gを徐々に添加し、チタン化合物のエチレングリコール溶液（透明）を調製した。この溶液を「TB溶液」と記す。このTB溶液のチタン原子濃度は1.02%であった。

##### (2) リン化合物の調製：

内容物を加熱し、混合攪拌できる機能を有する容量2リットルの

三口フラスコ中に、エチレングリコール656 gを入れて攪拌しながら100℃まで加熱した。この温度に達した時点で、モノラウリルホスフェート34.5 gを添加し、加熱攪拌混合して溶解し、透明な溶液を調製した。この溶液を「P溶液」と記す。

### (3) 触媒の調製：

100℃に加熱コントロールした上記のP溶液（約690 g）を攪拌しながら、その中に、先に準備したTB溶液310 gを徐々に添加し、全量を添加し終った後、これを攪拌しながら100℃の温度に1時間、保持し、チタン化合物とリン化合物との反応を完結させた。この時のTB溶液とP溶液との配合量比を、チタン原子に対する、リン原子のモル比率が2.0になるように調整した。この反応によって得られた生成物は、エチレングリコールに不溶であったため、反応生成液中に白濁状態の微細な析出物として存在した。この溶液を「TP触媒」と記す。

### (4) 反応析出物の分析

得られた反応析出物を分析する為、一部の反応溶液を、透孔径5  $\mu$ のフィルターでろ過し、その析出反応物を固体として採取した後、水洗、乾燥した。得られた析出反応物をXMA分析法で、元素濃度を測定したところ、チタン：12.0%、リン：16.4%であり、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率は、2.1であった。さらに、この反応析出物を固体NMR分析に供したところ、下記のような結果を得た。すなわちC-13 CP/MAS（周波数75.5Hz）測定法で、チタンテトラブトキシドのブトキシド由来のケミカルシフト14ppm、20ppm、36ppmピークの消失が認められ、また、P-31 DD/MAS（周波数121.5Hz）測定法で、従来モノラウリルホスフェートでは存在しない新たなケミカルシフトピーク-22ppmを確認した。これらより、上記条件で得られた析出物は、明らかにチタン化合物とリ

ン化合物との反応生成化合物を含むものであることが確認された。

#### (5) 固相重合

得られたポリエステルチップは、固相重合装置に投入し、220℃で10時間の固相重合処理を施した。固有粘度0.88のポリエステルポリマーのチップが得られた。

#### (6) マルチフィラメント糸条の製造

3日間の連続紡糸した結果、糸切れは0回と良好であり、かつ経時と共に悪化の傾向は見られなかった。尚、この時の口金異物の高さは7  $\mu$ mと非常に少なかった。得られたフィラメント糸条の引張り強さは、4.8cN/dtexであり、そのシルクファクターは22.5であった。また、毛羽の数は0.07ヶ/10<sup>6</sup>mと良好であり、色相も黄色味がなく非常に良好であった。

#### (7) 製織

このポリエステルマルチフィラメント糸条を用い、経249/3.79cm、緯194/3.79cmの密度で平織物を製織した。この織物引裂き強さを測定したところ、11.2Nであり、十分満足できる高い成績を示した。得られた織物は、ソフトで風合いにも優れていた。

#### 比較例 1

実施例1と同様にして固有粘度0.63のポリエステルポリマーを製造した。但し、固相重合工程を省略した。またこのポリエステルから実施例1と同様にして44dtex/12フィラメントの延伸糸を製造し、それから織物を製造した。但し紡糸口金の押出孔の数を12に変更し、延伸倍率を3.7倍に変更した。得られた織物の風合いがごわごわと硬く不満足なものであった。測定結果を表1に示す。

#### 比較例 2

テレフタル酸ジメチル100質量部とエチレングリコール70質量部との混合物と、酢酸カルシウム水和物0.064質量部とを、加圧反

応が可能なステンレス製容器に仕込み、この混合物に0.07MPaの加圧を施しながら140℃から240℃に昇温して、エステル交換反応をさせた後、この反応混合液中に56質量%濃度のリン酸水溶液0.044質量部、及び艶消し剤として0.07質量%の $\text{TiO}_2$ を添加し、エステル交換反応を終了させた。

その後、前記反応生成物を重合容器に移し、これに表1に示す量の三酸化ニアンチモンを添加して290℃まで昇温し、26.67Pa以下の高真空において重縮合反応を行って、固有粘度0.631、ジエチレングリコール量が0.55%のポリエステルポリマーを製造した。さらに得られたポリエステルポリマーをチップ化した。次いでこのポリエステルポリマーチップを固相重合装置に投入し、220℃で8時間固相重合反応を行い、固有粘度0.92のポリエステルポリマーのチップを製造した。このチップを用いて、実施例1と同様にしてポリエステルマルチフィラメント糸条及び織物を得た。紡糸工程においては紡糸時間の経過とともに、断糸及び毛羽発生に増大傾向が見られた。測定結果を表1に示す。

表 1

	触媒成分						ポリエステルポリマー		製糸特性			繊維特性		織物特性		
	チタン化合物		リン化合物		Sb化合物	$M_p/M_{Ti}$	$M_{Ti}/M_p$ (mmol%)	固有粘度	カラー		糸切れ回/3日	口金異物高さ $\mu m$	毛羽 $\% / 10^6 m$	引張り強さ (cN/dtex)	S.F.	引裂強さ N
	種類	含有量 (mmol%)	種類	含有量 (mmol%)	含有量 (mmol%)				L* 値	b* 値						
実施例 1	TBT	5	TEPA	30	—	6	35	0.900	79.0	3.0	0	5	0.04	4.9	23	11.4
実施例 2	TMT	5	TEPA	30	—	6	35	0.900	80.0	2.9	1	6	0.04	4.8	23	11.3
比較例 1	TBT	5	TEPA	30	—	6	35	0.630	80.0	2.6	0	7	0.03	4.3	21	6.7
比較例 2	—	—	—	—	31	—	—	0.920	70.0	2.8	10	33	0.15	4.7	23	11.1

〔註〕 TBT : テトラ－n－ブトキシチタン

TMT : トリメリット酸チタン

TEPA : トリエチルホスホノアセテート

## 請 求 の 範 囲

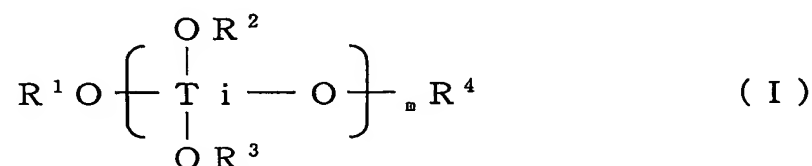
1. ポリエステルポリマーを主成分として含有するポリエステルマルチフィラメント糸条であって、

前記ポリエステルポリマーが、芳香族ジカルボキシレートエステルを、触媒の存在下に、重縮合して得られたものであり、

前記触媒が、下記混合物(1)及び反応生成物(2)から選ばれた少なくとも1員を含むものであって、

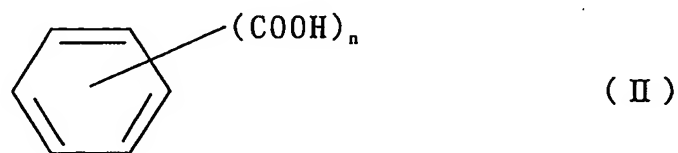
前記触媒用混合物(1)が、下記成分(A)及び(B)：

(A) (a) 下記一般式(I)：



〔上記式(I)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ互に独立に、1～20個の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル基から選ばれた1種を表し、 $m$ は1～4の整数を表し、 $m$ が2、3又は4の整数を表すとき、2個、3個又は4個の $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ互に同一であってもよく、或は互に異なってもよい〕  
により表されるチタンアルコキシド、及び

(b) 前記一般式(I)のチタンアルコキシドと、下記一般式(II)：

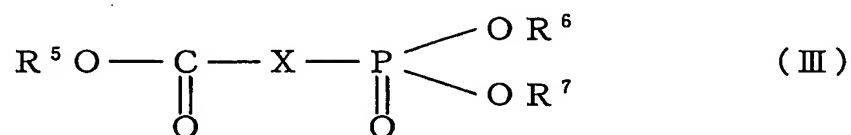


〔上記式(II)中、 $n$ は、2～4の整数を表す〕

により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、

からなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなるチタン化合物成分 (A) と、

(B) 下記一般式 (Ⅲ) :



〔但し、上記式 (Ⅲ) 中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  及び  $\text{R}^7$  は、それぞれ他から独立に、1～4 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、X は、 $-\text{CH}_2-$  基及び  $-\text{CH}(\text{Y})-$  基 (但し、Y はフェニル基を表す) から選ばれた 1 種を表す〕

により表される少なくとも 1 種のリン化合物からなるリン化合物成分 (B) との混合物であって、

前記触媒用混合物 (1) は、前記チタン化合物成分 (A) に含まれるチタン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比 (%)  $M_{Ti}$  及びリン化合物成分 (B) に含まれるリン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比 (%)  $M_p$  が、下記関係式 (i) 及び (ii) :

$$1 \leq M_p / M_{Ti} \leq 15 \quad (\text{i})$$

$$10 \leq M_p + M_{Ti} \leq 100 \quad (\text{ii})$$

を満足する配合量で用いられ、

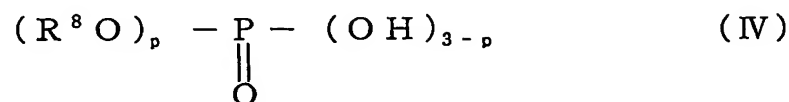
前記触媒用反応生成物 (2) は、下記成分 (C) 及び (D) :

(C) (c) 前記一般式 (I) により表されるチタンアルコキシド、及び

(d) 前記一般式 (I) により表されるチタンアルコキシドと、前記一般式 (II) により表される芳香族多価カルボン酸、又はその無水物との反応生成物、

からなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなるチタン化合物成分と、

(D) 下記一般式 (IV) :



[上記式 (IV) において、 $R^8$  は 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基又は 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリール基を表し、 $p$  は 1 又は 2 の整数を表す。]

により表される少なくとも 1 種のリン化合物からなるリン化合物成分 (D) と、の反応生成物であり、

前記マルチフィラメント糸条の単繊維繊度が 0.3 ~ 2.0 dtex の範囲内にあり、前記マルチフィラメント糸条の全繊度が 90 dtex 以下であり、かつ前記マルチフィラメント糸条の下記式 (1) :

$$(S.F.) = (\text{引張り強さ}) \times (\text{切断伸度})^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

により表されるシルクファクター値が 22 以上である

ことを特徴とするポリエステルマルチフィラメント糸条。

2. 前記触媒用混合物 (1) の成分 (A) において、チタンアルコキシド (a) と、一般式 (II) の芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応モル比が 2 : 1 ~ 2 : 5 の範囲内にある、請求の範囲第 1 項に記載のポリエステルマルチフィラメント糸条。

3. 前記ジアルキル芳香族ジカルボキシレートエステルは、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと、アルキレングリコールとのエステル交換反応により製造されたものである、請求の範囲第 1



項に記載のポリエステルマルチフィラメント糸条。

4. 前記芳香族ジカルボン酸が、テレフタル酸、1, 2-ナフタレンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、及びジフェノキシエタンジカルボン酸から選ばれ、前記アルキレングリコールが、エチレングリコール、ブチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサノメチレングリコール及びドデカメチレングリコールから選ばれる、請求の範囲第3項に記載のポリエステルマルチフィラメント糸条。

5. 前記ポリエステルが、ポリエチレンフタレートである、請求の範囲第1項に記載のポリエステルマルチフィラメント糸条。

6. 前記ポリエステルポリマーの $L^* a^* b^*$ カラー表色系 (JIS Z 8729) に基づく $L^*$ 値が、60～90であり、 $b^*$ 値が1～10である、請求の範囲第1項に記載のポリエステルマルチフィラメント糸条。

7. 編織物の形状にある請求の範囲第1～8項のいずれか1項に記載のポリエステルマルチフィラメント糸条。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002084

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> D01F6/62, C08G63/85

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> D01F6/62, 6/84, 6/92, C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 54-45397 A (Teijin Ltd.), 10 April, 1979 (10.04.79), Full text (Family: none)	1-7
Y	JP 54-43295 A (Teijin Ltd.), 05 April, 1979 (05.04.79), Full text (Family: none)	1-7
Y	JP 11-350250 A (Unitika Ltd.), 21 December, 1999 (21.12.99),	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 May, 2004 (26.05.04)

Date of mailing of the international search report

15 June, 2004 (15.06.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002084

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-319370 A (Teijin Ltd.), 21 November, 2000 (21.11.00), Full text (Family: none)	1-7
A	EP 1156070 A (SK Chemical Co., Ltd.), 21 November, 2001 (21.11.01), Full text & JP 2001-323054 A & US 2001/0056173 A	1-7
P,A	JP 2003-160655 A (Teijin Ltd.), 03 June, 2003 (03.06.03), Full text (Family: none)	1-7

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> D01F6/62 C08G63/85

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> D01F6/62, 6/84, 6/92 C08G63/00-63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 54-45397 A (帝人株式会社) 1979. 04. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-7
Y	J P 54-43295 A (帝人株式会社) 1979. 04. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-7
Y	J P 11-350250 A (ユニチカ株式会社) 1999. 12. 21	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 05. 2004

国際調査報告の発送日

15. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

澤村 茂実

4 S

9158

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-319370 A (帝人株式会社) 2000. 1 1. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	EP 1156070 A (SK Chemical Co., Ltd) 2001. 1 1. 21, 全文 & JP 2001-323054 A & US 2001/0056173 A	1-7
P, A	JP 2003-160655 A (帝人株式会社) 2003. 0 6. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-7